

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 29 APR 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 RDC48M/PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/04229	国際出願日 (日.月.年) 02.04.2003	優先日 (日.月.年) 30.08.2002
国際特許分類(IPC) Int. Cl ¹ C09B67/02, 67/10, 67/20		
出願人(氏名又は名称) 独立行政法人科学技術振興機構		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 8 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.08.2003	国際予備審査報告を作成した日 12.04.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 松本 直子	4H 9546
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 2-5, 8, 10-13 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 1, 6, 7, 9 ページ、 25.12.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2-9 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1, 10-17 項、 25.12.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-10 ~~ページ~~図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

・国際調査報告で引用された文献

- 文献1. JP 11-130974 A(大日本インキ化学工業株式会社) 1999.05.18
(特許請求の範囲, [0016], [0021]-[0024], [0031], [0034], 実施例)
2. WO 92/3380 A1(THE UNIVERSITY OF ROCHESTER) 1992.03.05,
(CLAIMS, page 1 line 6-9, page 5 line 30-32, page 6 line 23-26,
page 15 line 28-30)
3. JP 6-79168 A(笠井均) 1994.03.22
4. JP 2000-26774 A(三井化学株式会社) 2000.01.25
5. JP 2002-138229 A(三菱化学株式会社) 2002.05.14

・請求の範囲 1-17

請求の範囲 1-17に記載された、有機顔料をアミド系溶媒からなる有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり、且つ前記有機顔料に対しては貧溶媒となる溶媒中に前記顔料溶液を攪拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法は、国際調査報告で引用された文献又は当該発明に関連があると認められるいずれの文献にも記載されておらず、かつ、当業者にとって自明なものでもない。

1

明 細 書

顔料ナノ粒子の新規な製造方法

技術分野

本発明は、アミド系溶媒からなる有機溶媒を用いて、有機顔料の高濃度の溶液を調製し、次いで、前記溶液を前記有機顔料に対する貧溶媒中に攪拌下で注入して前記有機顔料のナノサイズの微粒子の高濃度の分散液とする工程を含むナノサイズの有機顔料微粒子、特にナノサイズの有機顔料微結晶粒子を製造する方法に関する。

攪拌下とは、回転攪拌機を使用する場合は 2000 ± 1500 rpm の条件を、亜臨界または超臨界では乱流条件のような攪拌状態を意味する。

背景技術

有機顔料は、色相が豊富であり、着色性、透明性などの特性も良いことから、印刷インキ、インクジェットインキ、電子写真カラートナー、カラーフィルター、反射型ディスプレイ、化粧品、プラスチック類の着色剤などとして広い分野で使用されている。また、有機顔料の中には前記着色剤としての用途とは異なる機能性材料、例えば光電子特性、EL特性などを利用した技術分野において、前記特性を利用した構成材料としてもその利用が検討されている。顔料を前記多くの用途において使用する場合、顔料粒子のサイズ、形状、結晶型などは、分散性、着色性、耐候性、耐光性、加工時の熱安定

発明の開示

本発明は、(1) 有機顔料をアミド系溶媒からなる有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり前記有機顔料に対する貧溶媒中に前記顔料溶液を攪拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。(2) 好ましくは、有機顔料がアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、シアニン系顔料、メロシアニン系顔料、フラレン系顔料、多環芳香族系顔料、またはポリジアセチレン系顔料であることを特徴とする前記(1)の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、(3)より好ましくは、有機顔料がキナクリドン系またはフタロシアニン系のものであることを特徴とする前記(2)高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。

また、(4) 好ましくは、アミド系溶媒が1-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリクトリアミドから選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(3)の各有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、更に、(5) 好ましくは、注入する貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択

7

されることを特徴とする前記（１）～（４）の各有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法であり、（６）より好ましくは、有機顔料の溶媒として１－メチル－２－ピロリジノン、２－ピロリジノンおよび１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくとも１種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも５０容量％以上含有するアミド系混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および／またはアルコール系溶媒を用いることを特徴とする前記（２）または（３）の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法である。

また、（７）好ましくは、溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5\text{ mmol/L} \sim 100\text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする前記（１）～（６）の各ナノサイズの微粒子を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第１図は、実施例１の貧溶媒として水を用いて得られたナノキナクリドン結晶の走査型電子顕微鏡像である。

第２図は、前記第１図の走査型電子顕微鏡像のサンプル像を目視観察し、生成したナノキナクリドン結晶のサイズを測定し、平均粒径の粒度分布を作製したものである。

第３図は、実施例１のナノキナクリドン結晶の粉末Ｘ線回折を示す。 2θ が 6.099 、 13.816 および 26.153 に三本のピークを有しており、 γ 型と考えられる。

第４図は、実施例１の２の貧溶媒としてメタノールを用いて得られ

対象となる顔料は、アミド系溶媒からなる有機溶媒に十分な溶解度を持ち、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液のような前記アミド系の溶媒と相溶性であり、かつ前記顔料に対して貧溶媒（定義：溶解度 $1 \mu\text{mol/L}$ 以下）となる溶媒の組み合わせが存在すれば良い。水、アルコール系溶媒、例えば炭素数 4 までの低級アルコール、アセトンなどの貧溶媒と組み合わせることにより、前記ナノ結晶顔料の製造方法の適用が可能となったキナクリドン系顔料、フタロシアニン系、特に金属フタロシアニン系、ジアゾ系顔料などにおいては、従来ナノサイズの結晶粒子が得にくい顔料であったことを考えると有用である。

アミド系溶媒としては、1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを特に好ましい溶媒として挙げるができる。

B. 生成する顔料微結晶のサイズ、生成微粒子の結晶型を制御し、2次粒子の生成を抑制するために、更に、カチオン性、アニオン性、またはノニオン性の界面活性剤を添加することも可能である。反応性界面活性剤も微細粒子の製造には有利である。

C. 有機顔料の溶液の調製条件は、常圧における溶剤の沸点までの温度～溶媒の亜臨界、超臨界条件を採用することができる。環流条件下でも良い。

有機顔料の溶液濃度は、高密度の顔料分散液を生産するという観点からすれば高いほど良いが、溶液の調製の容易性、生産性を考慮すると、 $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ が好ましい。設備的

1 4

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 有機顔料をアミド系溶媒からなる有機溶媒に溶解させた後、前記溶媒と相溶性であり、且つ前記有機顔料に対しては貧溶媒となる溶媒中に前記顔料溶液を攪拌条件下で注入する高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

2. 有機顔料がアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、シアニン系顔料、メロシアニン系顔料、フラーレン系顔料、多環芳香族系顔料、またはポリジアセチレン系顔料である請求の範囲 1 に記載の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

3. 少なくとも有機顔料がキナクリドン系またはフタロシアニン系のものである請求の範囲 2 に記載の高濃度の前記有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

4. アミド系溶媒が 1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミドおよびヘキサメチルホスホリクトリアミドからなる群から選択される少なくとも一種である請求の範囲 3 に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

5. アミド系溶媒が 1-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチ

16

溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲3に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

9. 貧溶媒が水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液またはこれらの2種以上の混合溶媒から選択される請求の範囲4に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

10. (補正後)有機顔料の溶媒として1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくとも1種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも50容量%以上含有するアミド系混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および/またはアルコール系溶媒を用いる請求の範囲9に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

11. (補正後)有機顔料の溶媒として1-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンからなる群から選択される少なくとも1種からなる溶媒または前記溶媒を少なくとも50容量%以上含有するアミド系混合有機溶媒を用い、貧溶媒として水および/またはアルコール系溶媒を用いる請求の範囲3に記載の有機顔料のナノサイズの微粒子を製造する方法。

12. (補正後)溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された0.5 mmol/L～100 mmol/Lの高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入する請求の範囲1に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

13. (補正後)溶液の調製を常圧で最高沸点に近い加熱下～超臨

17

界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲2に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

14. (補正後) 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲3に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

15. (補正後) 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲4に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

16. (補正後) 溶液の調製を常圧最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを特徴とする請求の範囲4に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。

17. (補正後) 溶液の調製を常圧で最高沸点近い加熱下～超臨界条件での加熱下で有機顔料を溶解することにより行い、調製された $0.5 \text{ mmol/L} \sim 100 \text{ mmol/L}$ の高濃度の有機顔料溶液を液状を保持する最低温度までの低い温度の貧溶媒に注入することを

17/1

特徴とする請求の範囲 5 に記載のナノサイズの微粒子を製造する方法。